

THESES

PRÉSENTÉES

à la Faculté de Pharmacie
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE
DOCTORAT D'ETAT

PAR

PIERRE PIGNARD

Chef de Laboratoire de Biochimie
des Hôpitaux de Paris

1^{re} THÈSE : Sur un nouveau complexe borotartrique isolable ;
Son application à la recherche et au dosage de l'ion borique.

2^{me} THÈSE : Etude critique des procédés oxydimétriques de dosage
de l'acide tartrique.

**Soutenues le 21 Novembre 1952 devant la Commission
d'examen :**

MM. J.A. GAUTIER

Président

L. DOMANGE

J.E. COURTOIS

} *Examineurs*

1952

THESES

PRÉSENTÉES

à la Faculté de Pharmacie
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE
DOCTORAT D'ETAT

PAR

PIERRE PIGNARD

Chef de Laboratoire de Biochimie
des Hôpitaux de Paris

1^{re} THÈSE : Sur un nouveau complexe borotartrique isolable ;
Son application à la recherche et au dosage de l'ion borique.

2^{me} THÈSE : Etude critique des procédés oxydimétriques de dosage
de l'acide tartrique.

**Soutenues le 21 Novembre 1952 devant la Commission
d'examen :**

MM. J.A. GAUTIER

Président

L. DOMANGE

J.E. COURTOIS

} *Examineurs*



PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION :

M. René FABRE, <i>Doyen.</i>	M. DELABY, <i>Assesseur.</i>
	M. G. CUVIER, <i>Secrétaire</i>
MM. JEANDEL, <i>Rédacteur princ.</i>	M. E. BUVAT, <i>Commis.</i>
A. QUILLLOT, <i>Rédacteur.</i>	Mme M.-L. ESPINASSE, <i>Commis.</i>
	Mlle M. DENNY, <i>Commis.</i>

PROFESSEURS :

MM. FABRE	Toxicologie.
DELABY	Pharmacie chimique.
PICON	Chimie minérale.
MASCRE	Botanique.
FLEURY	Chimie biologique.
JANOT	Pharmacie galénique.
CHARONNAT	Chimie organique.
VALETTE	Zoologie appliquée.
BEDEL	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie.
PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
GUILLOT	Physique.
GAUTIER	Chimie analytique.
LAMBIN (Mlle)	Microbiologie.
RAOUL	Professeurs sans chaire.
DOMANGE	
CRETE	
COURTOIS	

Doyen honoraire : M. RADAIS.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. DELEPINE et LEBEAU, <i>Membres de l'Institut.</i>
BOUGAULT, HERISSEY, LAUNOY.

MAÎTRES DE CONFERENCES :

MM. MORETTE	Sciences physiques et chimiques.
CAVIER	Sciences naturelles.
TRUHAUT	Sciences physiques et chimiques.
MOREAU	Sciences physiques et chimiques.
GUY	Sciences physiques et chimiques.
GERMAN	Sciences naturelles.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES :

MM. CORRIEZ	Physique.
HARISPE	Travaux pratiques 1 ^{re} année.
DEYSSON	Botanique - Chimie générale et pharmaceutique.
GIRARD	Chimie biologique.
MANGEOT	T.P. 4 ^{me} année.
PIETTE	Biologie animale.
RENAULT H.	Chimie analytique.
N.	Microbiologie.

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE :

MM. GOUTAREL	Pharmacotechnie galénique.
QUEVAUVILIER ..	Pharmacodynamie.
WAROLIN	Pharmacotechnie chimique.

<i>Bibliothécaire en chef</i>	M. GARNIER.
<i>Bibliothécaires</i>	Mlle LAVAUD.
	Mme KREHMER.

A Monsieur le Professeur R. HAZARD

Professeur de Pharmacologie à la Faculté de Médecine de Paris,
Pharmacien des Hôpitaux de Paris,
Membre de l'Académie de Médecine,
Officier de la Légion d'Honneur.

A Monsieur le Professeur J.A. GAUTIER

Professeur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien en Chef des Hôpitaux
Psychiatriques de la Seine.

A Monsieur le Professeur L. DOMANGE

Directeur du Laboratoire National
de Contrôle des Médicaments.

A Monsieur le Professeur J.E. COURTOIS

Pharmacien des Hôpitaux de Paris,
Chevalier de la Légion d'Honneur.

A Monsieur R. FEUTRY

Professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Caen,
Pharmacien en Chef des Hospices Civils de Caen.

A mes Parents

A tous les miens

A mes Amis

INTRODUCTION

Depuis que BIOT en 1837 (1) observa l'exaltation du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique par l'addition d'acide borique, les recherches consacrées à l'étude de l'action de l'acide borique ou des borates sur les polyols en général ont été particulièrement nombreuses. Cependant, rares sont les dérivés polyalcools boriques qui ont pu être isolés à partir de leur solution aqueuse et l'étude de ces corps a été surtout effectuée en solution, en suivant leur comportement du point de vue acidimétrique, polarimétrique ou résistivité électrique.

Dans le cas des acides-alcools et de l'acide tartrique en particulier, seul LOWRY (20) a pu isoler, en 1929, le di-tartroborate acide de potassium.

Les difficultés d'isolement de ces dérivés sont, en partie, dues à leur grande solubilité ainsi qu'à leur fréquente instabilité.

Poursuivant, dans un but purement analytique, la recherche d'un dérivé borique insoluble permettant la caractérisation et le dosage de ce métalloïde, nous nous sommes adressés aux complexes que fournit l'acide borique avec les acides-alcools en cherchant à obtenir un dérivé métallique particulièrement insoluble.

L'isolement d'un dérivé boro-tartrique du barym peu soluble en milieu alcalin et stable dans les conditions usuelles de dessiccation et de pesée, nous a semblé répondre à notre but.

Effectivement, nous avons pu montrer les possibilités d'application de ce dérivé boro-tartrique, à la recherche et au dosage micro-chimiques de l'ion borique et nous avons tenté également d'en préciser la structure.

Nous nous proposons dans ce travail, de rendre compte de nos recherches sur la constitution de ce composé et de tenter de déterminer sa place parmi les polyols borates déjà connus. Nous indiquerons, ensuite, les applications analytiques que la précipitation de ce complexe nous a suggérées.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris sous la direction de Monsieur le Professeur J.A. GAUTIER.

Les précieux conseils qu'il nous a donnés, les marques d'amitié qu'il nous a toujours témoignées ont été pour nous le meilleurs stimulant au cours de ce travail. Nous lui exprimons toute notre sincère reconnaissance.

Une partie de nos recherches a été effectuée au Laboratoire de la Pharmacie de l'Hôtel-Dieu de Paris. Que notre Maître des Hôpitaux, Monsieur le Professeur R. HAZARD, veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude ainsi qu'un témoignage de notre indéfectible attachement.

Nous tenons à remercier également Messieurs les Professeurs L. DOMANGE et J.E. COURTOIS pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée et pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

PREMIERE PARTIE

Etude d'un nouveau complexe borotartrique isolable

CHAPITRE I

Travaux antérieurs sur les complexes borotartriques

Les combinaisons formées entre l'acide borique et les composés organiques polyhydroxylés ont suscité de nombreux travaux parmi lesquels ceux de BOESEKEN et de son école font autorité.

Dans le cas particulier de l'acide tartrique, il nous a semblé que les composés borotartriques étudiés pouvaient être classés en deux groupes.

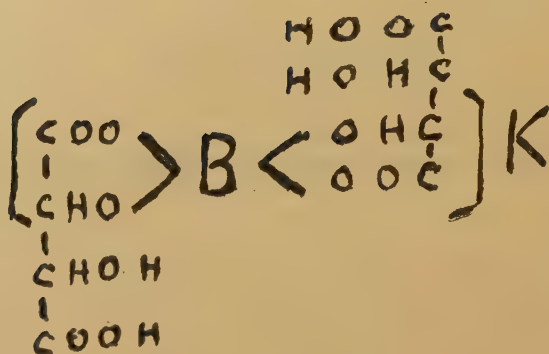
Au premier correspondent les complexes se formant en milieu acide.

Les auteurs ont surtout étudié les modifications du pouvoir rotatoire ainsi que les variations dans la forme de la courbe de titration de mélanges définis d'acide borique et d'acide tartrique.

BURGESS et HUNTER (6) ont montré en effet, que l'addition d'acide borique à l'acide tartrique change la forme de la courbe de titration et met en évidence le caractère dibasique de cet acide.

Ils en concluent que l'acide borique renforce un des groupes de l'acide tartrique et affaiblit l'autre.

En outre, la considération du comportement d'un mélange de solutions d'acide borique et de tartrate acide de potassium, a conduit LOWRY (20) à isoler à l'état solide, un sel complexe de formule brute $K.B (C_4H_4O_6)_2$ et auquel il a attribué la représentation suivante :



DARMOIS (11) confirme, peu après, les vues de LOWRY en montrant qu'en solution acide, il existe un acide complexe borotartrique formé par l'union de deux molécules d'acide tartrique avec une molécule d'acide borique.

Il apparaît donc, si l'on s'en tient aux idées de LOWRY, que les complexes borotartriques, formés en milieu acide impliqueraient entre l'atome de bore d'une part et les fonctions alcoolique et acide d'autre part, des liaisons dont la nature demeure à préciser.

LOWRY indique d'ailleurs que ces complexes, comme on peut le prévoir, sont détruits en milieu alcalin.

BOESEKEN (4) montre ensuite que tous les α - hydroxy-acides à chaîne ouverte ont une action très prononcée sur la conductivité de l'acide borique et l'auteur a été amené à admettre que le groupe COOH en solution aqueuse doit être envisagé comme hydraté selon le schéma $-\text{C}(\text{OH})_3$. Deux groupes OH se trouvent alors toujours dans une position favorable vis-à-vis de l'acide borique. Les considérations précédentes permettent donc bien d'attribuer au borotartrate de potassium de LOWRY, la représentation que nous venons de voir, et d'après JONES (19) l'isolement d'un boromalate de potassium à partir de l'acide malique, qui ne possède qu'un seul hydroxyle, donne un argument de plus en faveur de cette formule.

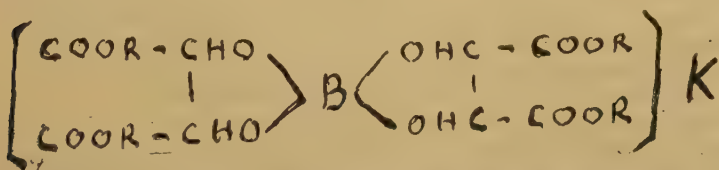
BOESEKEN (4) enfin, n'a pas constaté d'influence positive sur la conductibilité de l'acide borique chez les acides β - hydroxylés du type $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Dans ce cas, la probabilité de formation de complexes est, apparemment, beaucoup moindre que pour les acides α - hydroxylés.

Dans le second groupe, nous envisagerons les complexes qui se forment en milieu neutre ou alcalin et, dans les-

quels les carboxyles tartriques ne sont pas liés à l'acide borique. Il s'agit de *complexes diols boriqes*.

DARMOIS (11) remarqua le premier l'existence de complexes gauches borotartriques résultant de l'union des borates avec les esters de l'acide tartrique et suffisamment stables, en solution alcaline, pour être perceptibles au moins pendant quelque temps.

Pour JONES (19) l'isolement, à partir du tartrate neutre d'éthyle et du métaborate de potassium d'un composé de rotation opposée et de pouvoir de dispersion très différent de celui obtenu à partir de l'acide tartrique, indique que la structure de ces deux complexes est différente. Il lui paraît raisonnable d'attribuer à cet alcoyl borotartrate de potassium la formule :



BOESEKEN, dans un article consacré aux spirannes (2) tire les conclusions suivantes de ses recherches.

Les composés renfermant un seul hydroxyle ne donnent pas d'augmentation de la conductibilité avec l'acide borique.

En règle générale, au moins deux hydroxyles sont indispensables pour avoir une élévation de la conductibilité, encore faut-il que ces deux hydroxyles soient en position favorable pour permettre la formation des anneaux constituants du spiranne et qu'ils soient attachés à des carbones suffisamment rapprochés.

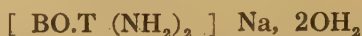
Enfin, la probabilité de formation d'un complexe borique grandit avec l'augmentation du nombre de groupements hydroxyles voisins.

YEU KI HENG (26) a repris l'étude des complexes tartriques à l'aide de la méthode des variations continues. Les complexes donnés avec l'acide tartrique étant particulièrement instables, il substitue à cet acide le tartramide et l'acide tartramique.

Avec l'acide tartramique cet auteur a mis en évidence en solution, l'existence du composé $\text{BO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{THNH}_2$ (1) qui ne possède plus de fonction acide libre et qu'on peut rapprocher du complexe de LOWRY : $\text{BO}_2\text{K}_2 \cdot \text{TH}_2$.

1) THNH_2 représente l'acide tartramique.

D'autre part, à partir du tartramide, YEU KI HENG a mis en évidence, en solution, le corps $\text{BO}_2\text{Na.T}(\text{NH}_2)_2$ (2) et isolé cristallisé le composé :



Il en conclut qu'en milieu basique, le métaborate de sodium peut se combiner avec les deux fonctions alcool de l'acide tartrique, sans intervention des fonctions acides. En outre, lorsque les fonctions alcool sont engagées, il y a généralement diminution du pouvoir rotatoire qui peut devenir négatif, ainsi que le notait DARMOIS (11).

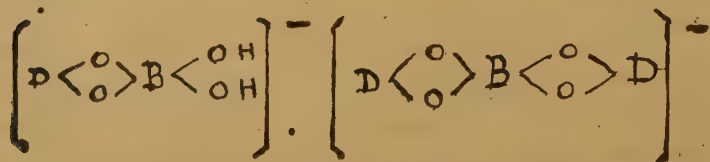
Dans le composé $\text{BO}_2\text{Na.T}(\text{NH}_2)_2$ le signe de rotation n'est pas inversé mais la rotation est quand même réduite de moitié.

L'auteur signale également l'existence d'un complexe avec le tartrate neutre de méthyle, mais qui est rapidement hydrolysé par l'alcalinité du métaborate de sodium.

Parallèlement aux travaux expérimentaux que nous venons de rapporter, divers essais de classification des complexes polyols boriques ont été entrepris.

HERMANS (18) a proposé de donner à ces complexes une structure spirannique. Sa théorie repose sur l'hypothèse d'un atome de bore central, tétracoordonné, porteur d'une charge négative.

L'auteur attribue aux complexes diols boriques les deux structures anioniques suivantes, selon qu'une ou deux molécules de polyol entrant en jeu avec une molécule d'acide borique :



Par la suite, SUTRA (22) a repris l'étude des composés que DARMOIS a proposé d'appeler complexes de BIOT-GERNEZ et qui sont formés d'ions complexes négatifs contenant un oxyde acide et un corps actif, possédant deux groupes hydroxyles voisins.

L'auteur arrive à une systématique satisfaisante, en admettant que le centre du complexe est un anion polyatomique ; les liaisons avec les molécules attachées sont du

2) T $(\text{NH}_2)_2$ représente le tartramide.

type hydrogène, elles s'expliquent par la mise en commun de deux protons pour chaque molécule coordonnée. La liaison hydrogène est de nature électrostatique. Ces vues permettent d'expliquer certaines propriétés de ces complexes, en particulier leur formation instantanée à partir des composants.

Les complexes de l'acide borique avec les diols non acides renfermeraient, d'après SUTRA, l'ion BO_2^- ; ils seraient du type $[\text{BO}_2(\text{OH})_2\text{R}] \text{H}$, acide nettement plus fort que l'acide borique. Si le polyol renferme plusieurs groupes de 2 OH voisins, une molécule de polyol peut fixer plusieurs BO_2^- .

Plus récemment, CARPENI (7) a étendu aux polyols borates, sa systématique des dérivés hydratés de l'acide borique basée sur la trivalence du Bore (8-9). L'auteur insiste sur le facteur hydratation et pense qu'un rôle important doit être joué par l'eau dans la structure des polyols borates. En effet, les composés isolés étant pratiquement tous hydratés, les structures envisagées par HERMANS rendent assez mal compte de cette eau de constitution. A la suite de considérations théoriques sur la structure de la molécule d'acide borique, CARPENI admet que le mécanisme de la condensation de cet acide avec les polyols peut être divisé en deux temps :

— Le stade primaire, de nature principalement électrostatique, consiste en des cyclisations à liaisons hydrogène (estérifications potentielles) et conduit surtout à des produits d'addition.

— Le stade secondaire serait dû à un effet de résonance et aurait, pour conséquence, la formation de complexes résultant d'une deshydratation interne partielle ou totale (estérifications effectives).

CARPENI, d'autre part, reporte l'ionisation électrolytique sur l'oxygène de la liaison $\text{B}-\text{O}^-$ de l'acide borique et non sur l'atome de bore qui reste trivalent. L'ionisation de l'hydrogène est plus facile et la constante de dissociation de l'acide monodiolborique HBD plus forte. Si les conditions de stabilité sont favorables (excès de diol) le dérivé HBD pourra se transformer en acide didiol borique HBD_2 .

CHAPITRE II

Recherches personnelles sur l'isolement d'un nouveau dérivé boro-tartrique du baryum

A. — MODE DE FORMATION ET ISOLEMENT.

Le tartrate de baryum (1) corps très peu soluble dans l'eau, est cependant susceptible de demeurer en solution en milieu ammoniacal jusqu'à une certaine concentration, si l'on a soin de tamponner suffisamment le milieu.

Nous avons observé, au début de nos recherches, que l'addition d'ions boriques à une telle solution détermine la formation d'un précipité contenant en proportions définies de l'acide tartrique, du Baryum et du Bore.

Nous discuterons plus loin de la composition de cette solution précipitante. Nous nous contenterons ici d'en donner la formule :

$\text{Cl}_2 \text{ Ba}, 2\text{OH}_2$	15 g
Acide tartrique	14 g
CINH_4	240 g
OH_2 ... qsp	1.000 ml

Cette solution est alcalinisée au moment de l'emploi par le dixième de son volume d'ammoniaque 15 N. La formation du précipité est obtenue par addition de 5 à 10 volumes de cette solution alcaline à une solution diluée d'acide borique ou de borate.

B. — ETUDE DU COMPOSE.

a - Caractères.

Le précipité est blanc, opaque et se sédimente facilement. On le sépare par filtration ou centrifugation et on le lave à l'eau ammoniacale.

1) En l'absence d'indication, c'est de l'acide tartrique droit qu'il s'agira dans ce travail.

Obtenu à partir d'une solution diluée de borate (concentration 5.10-5 environ exprimée en masse de bore B). le précipité forme des sphérules caractéristiques de 5 à 10 μ de diamètre, à aspect rayonné, laissant penser à des agrégats cristallins.

Cependant, l'étude du diagramme de poudre aux Rayons X n'a rien apporté en faveur d'une structure cristalline (x).

Par léger écrasement entre lame et lamelle, ces sphérules présentent la particularité de se segmenter régulièrement à partir de leur centre.

La poudre desséchée à 110° est très peu soluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau chaude à laquelle elle communique une réaction alcaline.

Pratiquement insoluble dans l'eau chargée d'ammoniaque, elle se dissout facilement dans les acides.

Caractères analytiques :

Présence de baryum, d'acide borique et d'acide tartrique ;
Absence d'ammonium et de chlore.

b - Composition centésimale.

Celle-ci a été déterminée sur de nombreux précipités desséchés à 110° jusqu'à poids constant.

Dans ces conditions de siccité, le corps tend à se réhydrater rapidement à l'air en absorbant 5 à 7 % de son poids d'eau.

Au-dessus de 110°, il perd progressivement une nouvelle quantité d'eau, charbonne vers 300° et abandonne finalement un résidu blanc, formé de carbonate de Baryum, de métaborate de Baryum et de Baryte anhydre.

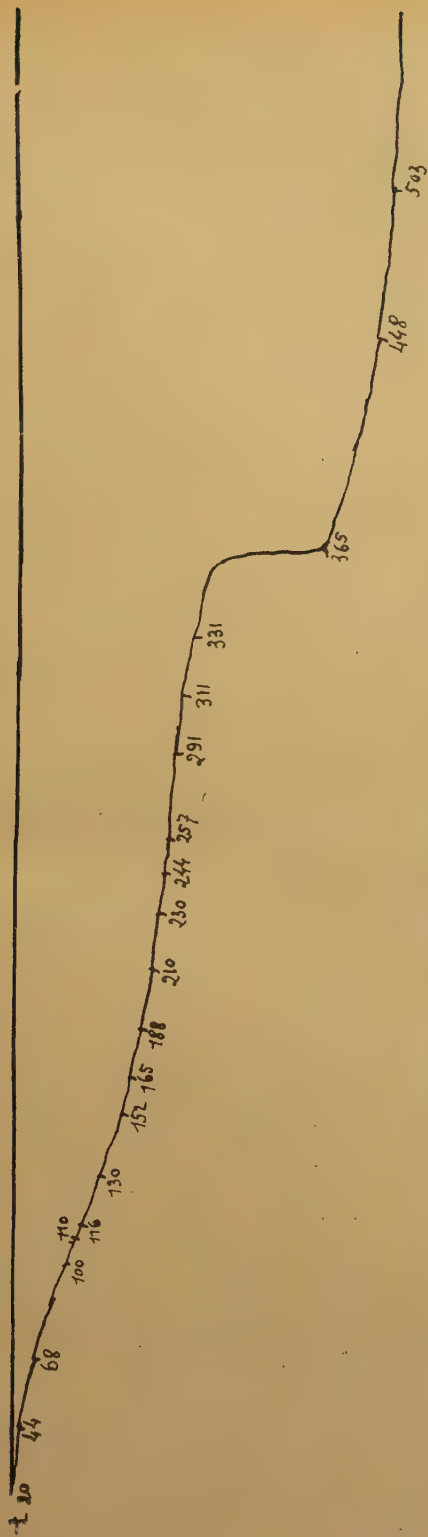
Dosage de l'eau de constitution stable à 110°

Le dosage de l'eau par thermogravimétrie s'avère délicat car l'élimination thermique des dernières traces d'eau coïncide avec le début de la pyrogénéation de l'acide tartrique.

Des essais conduits à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD (xx) nous ont précisé les modalités de la décomposition thermique du complexe (figure 1). Entre 110° et 220° le complexe se deshydrate régulièrement et, à cette

(x) Nous remercions Monsieur le Professeur PICON et Monsieur FLAHAUT qui ont eu l'extrême obligeance de se charger de cette étude.

(xx) Monsieur le Professeur DOMANGE a eu l'amabilité de se charger de ces essais ; nous lui adressons nos respectueux remerciements.



Courbe Thermogravimétrique (Balance de Chévenard).
 Vitesse de chauffage : 200° à l'heure.
 Prise d'essai : 0,419 g. de Boroditartrate de Baryum.

FIGURE I

dernière température, la perte de poids accuse environ 5%. La perte de poids se poursuit ensuite jusqu'à la combustion de l'acide tartrique.

Les pertes de poids notées entre ces températures extrêmes sont les suivantes :

— à 220°	5 %
— à 250°	6 %
— à 275°	7 %
— à 300°	7 à 9 %

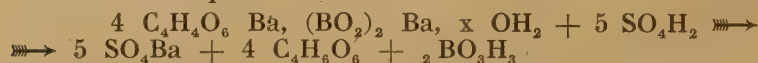
Cependant, à partir de 250°, la molécule d'acide tartrique subit une altération sensible et la perte de poids enregistrée ne correspond plus à une simple perte d'eau de constitution, mais plutôt à un début de combustion de la matière organique.

Des dosages d'acide tartrique effectués par périodimétrie sur des échantillons portés à 250° et 275° montrent, en effet, une altération partielle de ce corps.

De ce qui précède, il ressort qu'on ne peut mettre avec certitude en évidence, par ce procédé, que 5 % d'eau constitutive de la molécule.

Nous avons pu, par ailleurs, déterminer cette eau de constitution par le procédé détourné suivant.

En précipitant la totalité du baryum par la quantité calculée d'acide sulfurique, on libère les acides borique et tartrique. Par évaporation à sec on pèse le sulfate de baryum et les deux acides. Un simple calcul permet de connaître l'eau disparue :



Ce procédé nous a donné une teneur en eau de 5,02 %.

Dosage de l'acide tartrique

Nous avons employé la méthode périodimétrique de FLEURY et LANGE (14) appliquée au dosage de l'acide tartrique par M^{lle} BON-BERNATETS (5). Nous avons opéré sur la solution chlorhydrique du composé desséché à 110°, telle que la concentration en acide tartrique soit inférieure à dix milligrammes par ml.

Deux millilitres de cette solution ont été mis en contact pendant 48 heures à +20°, avec une solution d'acide périodique dont l'excès fut titré par la méthode connue : Addition en milieu bicarbonaté d'une solution d'anhydride arsénieux dont l'excès est lui-même évalué par l'iode titré. Il a été vérifié que l'oxydation de l'acide tartrique était quantitative dans ces conditions en opérant des dosages

en présence des éléments du composé (Ba et B). La moyenne de nos résultats indique une teneur en acide tartrique de 43 % (en acide $C_4H_6O_6$) approximation : ± 3 %.

Dosage du carbone

La méthode de combustion a donné un pourcentage en carbone égal à 13,8 %. Ce chiffre correspond à une teneur en acide tartrique de 43,1 %.

Dosage du bore

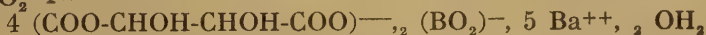
L'acide borique a été dosé par acidimétrie en présence de mannitol. Nous avons opéré sur le résidu de minéralisation alcaline du corps. Les cendres furent reprises par un excès d'acide chlorhydrique afin de détruire les carbonates. Après neutralisation de l'excès d'acide fort par la soude, jusqu'à virage du rouge de méthyle, l'acide borique a été titré en présence de mannitol et de phénolphthaléine comme indicateur.

La moyenne de plusieurs déterminations fournit 1,53 % exprimé en Bore B.

Dosage du Baryum

Nous avons opéré par gravimétrie du SO_4Ba précipité obtenu à partir d'une solution chlorhydrique du composé ! La pesée de ce précipité sur filtre en verre fritté nous a donné une teneur en baryum égale à 48,75 %.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec la composition moléculaire suivante que nous donnons intentionnellement sous forme ionique pour ne pas préjuger de la constitution réelle du composé borotartrique. Le Bore y figure conventionnellement sous forme d'ion métaborique BO_2^- —



Poids moléculaire : 1.400,75.

Cette formule correspond aux chiffres calculés ci-dessous :

— Acide tartrique :	42,85 %	en $C_4H_6O_6$
— Carbone :	13,7 %	
— Baryum :	49,03 %	
— Bore :	1,54 %	en B
— Eau :	5,14 %	

Elle permet de dégager un coefficient de transformation théorique :

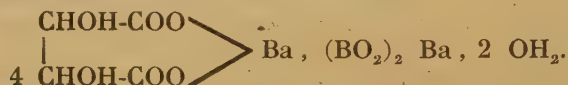
$$\frac{\text{Masse moléculaire}}{\text{Bore (en B)}} \text{ égal à } 64,73$$

Or, ainsi que nous le verrons, nous avons été amené à employer pour le dosage gravimétrique du bore un coefficient de transformation déterminé par l'expérience, égal à 65,7, coefficient qui se trouve sensiblement en accord avec la théorie.

c - Etude de la structure de ce dérivé.

La composition moléculaire précédemment donnée nous permet d'envisager deux structures possibles du composé étudié.

La plus simple fait appel à la formule d'un sel double répondant à la constitution suivante :



D'autre part, on peut rapprocher ce composé des combinaisons données par l'union de l'acide borique et de corps organiques polyhydroxylés et en faire un complexe dans lequel l'atome de bore serait lié, plus ou moins étroitement, aux hydroxyles de l'acide tartrique.

Nous allons, à la lumière des travaux précédemment consacrés à ce sujet, exposer les expériences qui nous ont conduit à admettre pour ce composé, la structure d'un complexe borotartrique que l'on peut ranger dans le groupe des combinaisons se formant en milieu neutre ou alcalin et dans lequel seules les fonctions alcools de l'acide tartrique entrent en combinaison avec l'acide borique.

1. — *Essai d'isolement de complexes avec les acides succinique, malique et maléique.*

Nous avons essayé de substituer à l'acide tartrique des acides à quatre atomes de carbone. Dans les conditions de formation du complexe borotartrique, il n'a pas été possible d'isoler de dérivés correspondant à ces acides. Ces faits semblent démontrer la nécessité de la présence des deux fonctions alcool de l'acide tartrique qui participeraient, en conséquence, à la formation du complexe. Nous rejoignons en cela les conceptions de BOESEKEN à ce sujet, telles qu'elles ont été exposées plus haut.

2. — *Action d'un tartrate neutre sur le pH de la solution de métaborate de sodium.*

Nous avons déterminé, par la méthode électrométrique (électrode de verre) le pH d'une solution M/100 de méta-

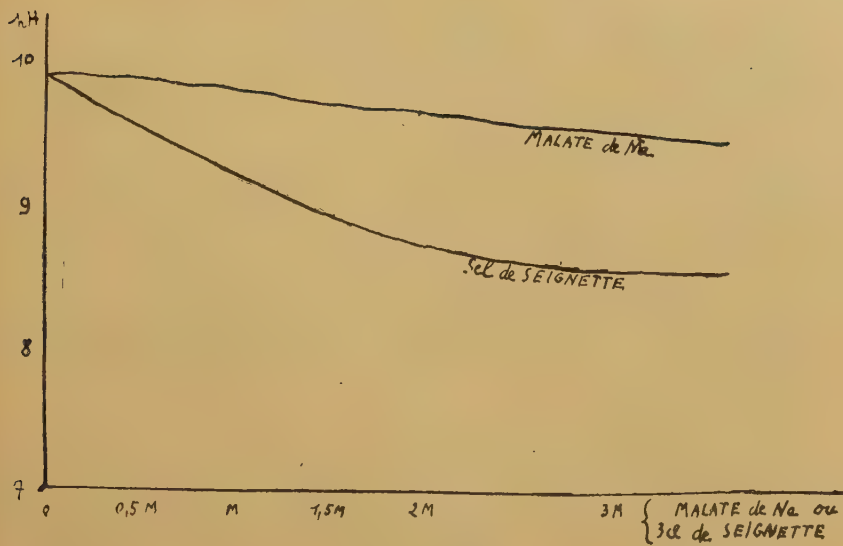


FIGURE II

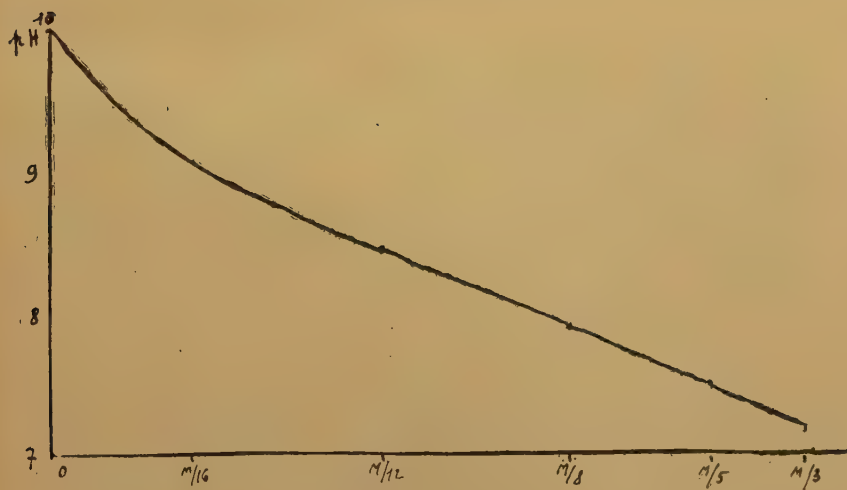


FIGURE III

borate de sodium renfermant des quantités croissantes d'un tartrate neutre (sel de SEIGNETTE). L'étude de la courbe (figure II) montre le déplacement du pH de la solution vers la neutralité au fur et à mesure que croissent les concentrations en tartrate.

Cette action n'est explicable que par la formation d'un composé borotartrique, analogue à ceux fournis par les polyols, mais dans le cas précis de l'acide tartrique, la courbe montre que ce composé est très dissociable et n'existe que pour de fortes concentrations en tartrate. Nous avons d'ailleurs observé qu'avec un acide dihydroxylé le phénomène ne se produit pas : en opérant de façon identique avec le malate neutre de sodium, la courbe ne permet pas de mettre en évidence de dérivé boromalique dans ces conditions.

3. — *Formation de complexes avec le tartramide et l'acide tartramique.*

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'instabilité des complexes borotartriques avait amené YEU KI LENG à remplacer l'acide tartrique par le tartramide et l'acide tartramique. Nous avons utilisé, dans notre étude, ces deux corps qui se préparent à partir du tartrate neutre d'éthyle.

Préparation du tartrate neutre d'éthyle

Nous avons suivi les indications de FISCHER et SPEIER (13). L'acide tartrique est chauffé à reflux quatre heures avec quatre fois son poids d'alcool absolu contenant 1 % d'acide chlorhydrique anhydre. Le liquide est ensuite agité jusqu'à neutralisation, avec du carbonate neutre de potassium anhydre. L'alcool en excès est distillé. Le résidu est additionné d'éther qui précipite les sels de potassium. On filtre et on distille l'ester tartrique sous pression réduite.

Préparation du d-Tartramide :



Nous avons utilisé la technique indiquée par GROTE (17). On fait arriver le gaz ammoniac sec dans une solution alcoolique de tartrate neutre d'éthyle jusqu'à saturation complète. Par refroidissement à 0°, le tartramide se sépare cristallisé. Après lavage à l'éthanol et à l'éther, le corps est séché. Il fond à 195°.

Préparation de l'acide d-Tartramique :



Nous avons suivi à la fois les indications données par GROTE (17) et par WEERMAN (23).

En faisant évaporer un mélange de tartrate neutre d'éthyle et d'ammoniaque en solution aqueuse, on obtient un mélange de tartrate d'ammonium et de sel d'ammonium de l'acide tartramique. On isole ces deux corps en les faisant cristalliser à l'état de sel de calcium. Pour cela, on ajoute à leur solution aqueuse un excès de chlorure de calcium et on évapore jusqu'à cristallisation. Par refroidissement il apparaît des cristaux de tartramate de calcium et de tartrate de calcium. On sépare par lévigation le tartramate de calcium qui se trouve sous forme de gros cristaux.

Après recristallisation dans l'eau, l'acide tartramique est libéré par action de l'acide oxalique ajouté en quantité calculée. L'acide tartramique fond à 171°. Le rendement est faible.

Tartramide

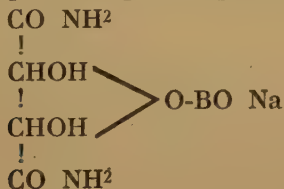
N'ayant pu obtenir aucun dérivé barytique insoluble avec le tartramide, nous avons étudié son action sur le pH d'une solution de métaborate de sodium.

Pour cela, nous avons ajouté des quantités croissantes de tartramide à un volume déterminé de solution M/50 de métaborate de sodium. Les concentrations en tartramide ont été portées en abscisse (voir figure III).

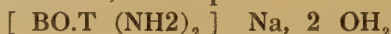
Le pH des solutions déterminé par la méthode électrométrique (électrode de verre) a été porté en ordonnée.

La courbe indique que le tartramide, composé neutre et stable, possède une action très nette sur le pH de la solution de métaborate de sodium qui se trouve déplacé vers la neutralité au fur et à mesure que la concentration en tartramide croît (figure III).

Le tartramide se comporte donc comme un simple polyol et le métaborate de sodium forme avec lui un complexe que l'on peut représenter par le schéma :



Notons qu'en évaporant une solution de borate de sodium et de tartramide dans le vide, YEU KI HENG a obtenu cristallisé, le corps :



La constitution de l'acide tartramique :



laisse prévoir la possibilité de formation d'un complexe borique analogue au dérivé borotartrique que nous étudions, mais renfermant deux atomes de Baryum en moins dans sa molécule :



Nous avons pu obtenir un précipité en ajoutant une solution d'acide tartramique à 5 % à la solution suivante :

$\text{Cl}^2\text{Ba}, 2\text{OH}^2$	1,70 g
BO_3H_3	0,50 g
OHNH_4 15N	7 ml
OH^2 qsp	100 ml

Le précipité lavé et séché a donné à l'analyse la composition :

Ba^{++}	41,6	%
Acide tartramique	45,4	%
Bore	3,36	%
Azote	4	%

Ces chiffres s'écartent notablement de la composition théorique prévue qui est la suivante :

— Ba	37,7	%
— Acide tartramique	54,3	%
— Bore	1,98	%
— Azote	5,10	%

On peut penser qu'une certaine quantité de borate de baryum a été entraînée avec le complexe tartramique ; cet entraînement est pratiquement inévitable, car la présence de chlorure d'ammonium inhibe la précipitation du complexe tartramique.

Toutefois la formation d'un complexe borotartramique peut être confirmée par voie indirecte, car nous avons observé que le tartramate de sodium agit sur le pH d'une solution de métaborate de sodium de la même façon que le tartramide.

4. — Action des polyols sur la formation du dérivé borotartrique.

On sait depuis longtemps que l'acide borique forme avec les polyols un acide complexe assez fort pour se laisser ti-

trer, avec exactitude, par acidimétrie car les sels de ces acides polyol boriques sont, contrairement aux borates, peu hydrolysés.

Ces complexes sont formés par l'union d'au moins une molécule d'acide borique avec une molécule de polyol.

FOX et GAUGE (15) ont pu isoler cristallisé l'acide mannitol borique ainsi que ses sels d'ammonium, de baryum, d'argent et de calcium. L'analyse centésimale les a conduits à attribuer à cet acide la formule globale suivante :



La réaction peut donc s'écrire :



Il est probable que deux fonctions alcool secondaire entrent en union avec l'acide borique, ainsi que nous l'avons supposé pour le complexe borotartrique étudié.

Or, les complexes donnés par l'acide borique avec les polyols étant plus stables que les complexes borotartriques, il nous a paru intéressant d'étudier l'action de ces polyols sur la formation du borotartrate de baryum.

L'expérience montre que la présence d'un polyol (glycérol, mannitol) d'un acide polyalcool comme l'acide gluconique ou même du tartramide, inhibe en partie ou en totalité la précipitation du complexe quand ces corps sont ajoutés au réactif de précipitation à une concentration supérieure à 1 %.

Cette action s'explique par un phénomène de compétition entre polyols, l'acide borique ayant une affinité plus grande pour ces polyols que pour l'acide tartrique ou, en d'autres termes, la constante de stabilité des complexes étant en faveur des polyols - complexes.

On peut rapprocher de ces faits, le phénomène suivant :

Nous avons signalé, au début de ce travail, que la solution précipitante devait être alcalinisée extemporanément par l'ammoniaque. Cette précaution est indispensable car, après un temps plus ou moins long, le tartrate de baryum se dépose cristallisé le long des parois du récipient. Par contre, en présence d'acide borique, le complexe borotartrique se forme exclusivement sans entraîner de tartrate de baryum. En outre, lorsque l'acide borique se trouve en quantité trop faible (2 microgrammes de bore par millilitre de réactif) pour que le complexe puisse précipiter, aucune cristallisation de tartrate de baryum n'apparaît, même après plusieurs semaines de contact.

Tout se passe comme si la présence de traces d'acide borique « stabilisait » le réactif en augmentant la solubilité du tartrate de baryum.

Il est difficile de donner une explication satisfaisante à ce phénomène que nous avons constamment observé, mais il est permis de voir ici l'intervention d'un complexe borotartrique.

En effet, dans des conditions identiques, la présence d'acide borique n'a aucune influence sur la formation du maléate de baryum qui ne tarde pas à cristalliser lorsqu'on alcalinise un réactif dans lequel on a remplacé l'acide tartrique par de l'acide maléique.

Par ailleurs, l'addition d'un polyol comme le mannitol au réactif « stabilisé » par des traces d'acide borique, provoque l'apparition plus ou moins rapide de cristaux de tartrate de baryum. Ce polyol intervient ici en s'emparant des petites quantités d'acide borique présentes qu'il complexé au détriment de l'acide tartrique désormais libéré de sa combinaison borique. Nous retrouvons ici le phénomène de compétition entre polyols.

Nous pouvons schématiser comme suit les observations précédentes :

- Tartrate de Baryum alcalinisé seul $\Rightarrow$ précipité de tartrate de Baryum.
- Tartrate de Baryum alcalinisé + traces d'acide borique $\Rightarrow$ solution stable.
- Tartrate de Baryum alcalinisé + traces d'acide borique + Polyol $\Rightarrow$ précipité de tartrate de Baryum.

5. — *Stabilité du complexe.*

Afin d'en poursuivre l'étude en solution, nous avons tenté d'obtenir un boroditartrate de sodium soluble par double décomposition entre le dérivé du baryum insoluble et le sulfate de sodium ajouté en quantité calculée. En agitant ce dernier mélange, l'ion sulfate précipite peu à peu le baryum et doit libérer en solution le complexe correspondant au boroditartrate de sodium.

Or, l'étude de la solution révèle une dissociation presque totale du complexe. La solution présente, en effet, la réaction alcaline du métaborate de sodium qui est totalement et directement titrable par acidimétrie.

D'autre part, son pouvoir rotatoire est très voisin de celui d'une solution de tartrate neutre de sodium de même concentration.

Il semble donc permis de penser, en conclusion, que le borotartrate de baryum n'est stable que sous forme solide. Il se montre très dissociable en solution. En effet, la formation de complexes borotartriques en milieu neutre ou alcalin par action d'un tartrate neutre sur un métaborate

apparaît difficile à obtenir en solution. Nous n'avons pu l'observer qu'en présence d'une très forte concentration de tartrate. Il est d'ailleurs intéressant de constater que les seules combinaisons borotartriques jusqu'ici mises en évidence en milieu neutre ou alcalin ne l'ont été qu'après blocage des carboxyles de l'acide tartrique à l'état d'ester ou d'amide (tartramide).

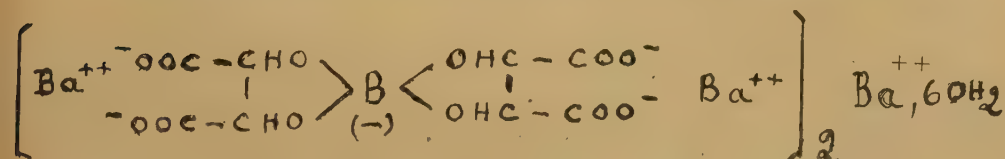
YEU KI HENG (26), nous l'avons vu, a insisté sur l'action inhibitrice des carboxyles libres de l'acide tartrique dans la formation des complexes que peuvent former ses hydroxyles alcooliques.

Dans le cas du boro-ditartrate de baryum, le blocage des fonctions acides à l'état de sel de baryum insoluble permet la formation du complexe en supprimant cet effet inhibiteur. L'existence du complexe paraît donc être fonction de son insolubilité.

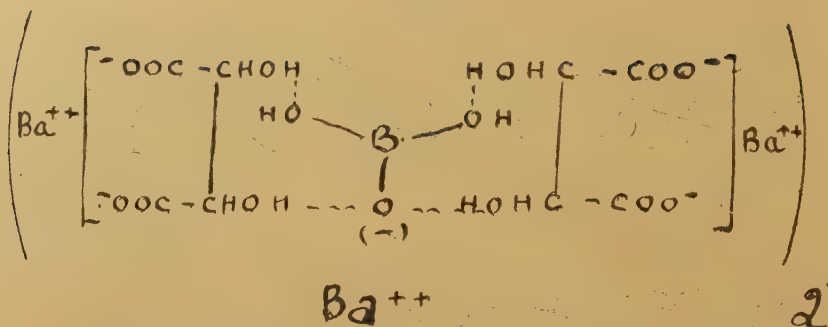
Formule proposée

Les données précédentes nous autorisent à donner au corps étudié une formule dans laquelle le Bore est lié aux fonctions alcool de l'acide tartrique.

Si l'on envisage les conceptions de BÖESEKEN et de HERMANS (3-18) au sujet des dérivés polyols boriques, nous sommes amené à donner au composé étudié une structure spirannique avec un atome de bore central tétracoordonné et négativement chargé. Nous serions donc en présence d'un boroditartrate de baryum retenant six molécules d'eau à 110° et de formule :

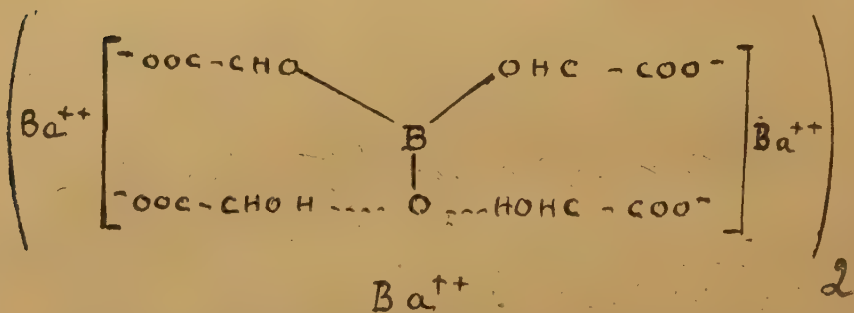


Il nous a paru toutefois préférable de tenir compte des vues de SUTRA (22) et de CARPENI (7) exposées précédemment et de tenter de faire rentrer ce complexe dans le cadre des polyols borates, en lui attribuant la structure didiolborique hydratée du type symétrique suivante qui tient compte des quatre molécules d'eau retenues à 110°.



Dans cette formule, les hydroxyles boriques s'affrontent aux hydroxyles alcooliques de l'acide tartrique (position d'estérification potentielle de CARPENI).

L'étude thermogravimétrique du complexe a montré qu'à partir de 110° le corps se déshydrate et qu'à 220° une perte de quatre molécules était enregistrée. On peut considérer qu'à cette température, les estérifications potentielles sont devenues effectives et le complexe peut se représenter dès lors par le schéma suivant :



Dans l'hypothèse précédente, la constitution du complexe séché à 110° est libre d'eau d'hydratation. Le corps fraîchement précipité, en revanche, retient par surcroît un nombre variable de molécules d'eau extérieures au complexe proprement dit (hydratation des ions baryum).

CHAPITRE III

Etude d'autres dérivés

A. — DERIVE DU STRONTIUM.

Il est aisé de préparer le dérivé du strontium correspondant à l'aide de la solution précipitante suivante :

— acide tartrique	8 grammes
— bromure de strontium, 6OH^2	70 grammes
— chlorure d'ammonium	240 grammes
— eau distillée qsp	1000 ml

Par addition d'une solution 0,1 M d'acide borique à cette solution alcalinisée par le dixième de son volume d'ammoniaque 15 N, il se forme un précipité dont l'analyse, après lavage et dessiccation dans des conditions identiques à celles utilisées pour le dérivé du baryum, a donné les résultats suivants :

— Bore	1,80 % (en B)
— Strontium	36,60 %
— Acide tartrique	52,03 % (exprimé en $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)

Si l'on admet une composition moléculaire analogue à celle du boroditartrate de baryum, on voit que l'analyse correspond sensiblement aux chiffres théoriques suivants :

— Bore	1,87 % (en B)
— Strontium	38,03 %
— Acide tartrique	52,08 % (en $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)

Il est donc permis d'attribuer à ce corps la structure boroditartrique correspondant au dérivé du baryum.

Remarquons que ce dérivé est plus soluble et, partant, plus dissociable que le précédent. L'aspect microscopique du précipité est identique.

B. — DERIVE DU CALCIUM.

La préparation du dérivé du calcium s'est révélée très difficile en raison de l'insolubilité notable du tartrate de calcium.

Nous n'avons pu préparer aucun autre dérivé métallique insoluble par ce procédé.

Il faut attribuer cet échec soit à la trop grande solubilité des tartrates étudiés, soit au pouvoir complexant de l'acide tartrique vis-à-vis d'un grand nombre de métaux divalents. Ces complexes étudiés par DELSAL (12) impliquent l'intervention des fonctions alcool de l'acide tartrique qui n'a plus alors, la possibilité d'entrer en réaction avec l'acide borique.

DEUXIEME PARTIE

Applications Analytiques

Le complexe borotartrique du Baryum que nous avons étudié a été isolé alors que nous cherchions à faire entrer le Bore dans un composé insoluble et de poids moléculaire élevé, en vue de la caractérisation et du dosage de ce métalloïde.

Dans l'exposé qui va suivre, nous allons voir que la précipitation de ce composé nous a semblé applicable à la recherche de l'ion borique ainsi qu'à son dosage par les voies habituelles de la gravimétrie et de la volumétrie.

I. — APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'ION BORIQUE.

Le réactif utilisé est le même qui sera employé lors du dosage.

La caractérisation se fera en ajoutant à un volume de solution d'acide borique ou de borate (de concentration supérieure à 10^{-4} en Bore) quatre à cinq volumes du réactif alcalinisé au moment de l'emploi par le dixième de son volume d'ammoniaque 15 N. Il apparaît rapidement un précipité blanc se sédimentant facilement. On peut opérer indifféremment en tube à essai ou en semi microtechnique (mélange de gouttes en cupule noire. Le précipité caractérise l'ion borique.

Pour des concentrations inférieures à 10^{-4} , le précipité apparaît plus lentement.

La sensibilité limite de la réaction est 10^{-5} en dilution et cinq microgrammes exprimés en Bore.

Cas de l'analyse systématique.

En solution minérale complexe, les ions qui interfèrent sont ceux qui précipitent par le Baryum et l'ammoniaque. On les élimine en opérant de la façon suivante.

A la prise d'essai en solution, ajouter un excès de ClH

2 N pour détruire l'excès de carbonates ; introduire ensuite un excès de Cl^2Ba 0,2 M et alcaliniser franchement par OHNH_4 15 N. Filtrer s'il y a lieu après quelques minutes et s'assurer que le filtrat ne précipite plus par addition de Cl^2Ba . La recherche s'exécute comme précédemment sur le filtrat. Si la liqueur primitive renferme des substances organiques polyhydroxylées, il est nécessaire de les éliminer par calcination en milieu alcalin. En effet, ainsi que nous l'avons vu, les polyols à concentration suffisante inhibent la réaction.

La méthode convient à la recherche de l'acide borique dans les solutions les plus complexes.

Seul le calcium en concentration élevée peut empêcher la réaction. Il est nécessaire, dans ce cas, d'opérer sur la liqueur carbonatée préparée en vue de la recherche des métaux alcalins.

Cette solution, après traitement classique par ClH 13 N, est additionnée de Cl_2Ba et OHNH_4 comme précédemment. Cette méthode de recherche est rapide et fidèle. Elle convient, particulièrement dans le cas de solutions colorées ou contenant du cuivre, ce métal venant masquer la flamme verte de l'ester méthyl-borique.

II. — APPLICATION AU DOSAGE DE L'ION BORIQUE.

L'isolement du précipité de boroditartrate de baryum est quantitatif si l'on opère dans certaines conditions que nous allons préciser.

Nous envisageons successivement :

- l'influence de la composition du réactif sur celle du précipité ;
- les conditions de la précipitation ;
- la séparation du précipité.

Nous proposerons ensuite deux techniques de dosage : l'une gravimétrique, l'autre volumétrique.

a — *Influence de la composition du réactif sur celle du précipité.*

En faisant varier la concentration des constituants du réactif (Baryum, acide tartrique, chlorure d'ammonium) nous avons déterminé une formule qui permet d'obtenir un précipité de composition constante tout en amenant une précipitation totale du Bore introduit à des concentrations variées.

1 — Chlorure d'ammonium.

Une forte teneur en chlorure d'ammonium (240 g par litre) est nécessaire pour tamponner le milieu.

Une concentration plus faible amène une surcharge du précipité par du tartrate de baryum.

2 — Acide tartrique.

Pour une teneur constante en baryum, la concentration en acide tartrique peut varier dans d'assez larges limites sans modifier sensiblement la composition du précipité.

Des dosages effectués avec un réactif contenant des quantités variables d'acide tartrique, ont donné les résultats suivants :

Prise d'essai de Bore : 600 microgrammes. Réactif renfermant 15 o/oo de Cl₂ Ba

8 o/oo d'acide tartrique	Pesé 0,0385	calculé 0,0388
14 o/oo « «	« 0,0392	« «
20 o/oo « «	« 0,0405	« «

3 — Baryum.

Nous avons étudié les courbes de précipitation de quantités fixes de Bore par un réactif contenant des quantités croissantes de baryum, la teneur en acide tartrique étant constante et fixée à 14 o/oo.

1° courbe (figure 4)

Prise d'essai : 600 microgrammes de Bore

Concentration en Baryum g. par litre de réactif	Poids de précipité	Calculé
5,60 g	0,0353 g	0,0388
7,40	0,0384	«
8,40	0,0394	«
9,26	0,0398	«
10,50	0,0418	«
12,10	0,0456	«
14,20	0,0527	«

2^{me} courbe (figure 5)

Prise d'essai : un milligramme de Bore.

Concentration en Baryum g. par litre de réactif	Poids de précipité	Calculé
6 g	0,0601 g	0,0647
7,25	0,0623	«
7,75	0,0644	«
8,56	0,0653	«
9	0,0658	«
9,37	0,0657	«
9,37	0,0660	«
10	0,069	«
11	0,0725	«
12,6	0,0788	«

L'examen de ces courbes permet de distinguer trois zones. Dans la partie gauche, les poids de précipité sont inférieurs aux chiffres théoriques à ceux d'une précipitation incomplète. Les précipités ont bien la composition du boroditartrate de baryum étudié et nous avons pu, dans chaque cas, achever la précipitation du bore resté en solution par addition de réactif au filtrat. La zone centrale correspond à une précipitation quantitative avec un coefficient de transformation

Poids du précipité

sensiblement égal à 65.

Poids de Bore

La partie située à droite correspond à une surcharge du précipité en tartrate de baryum. On peut conclure de cette étude qu'un dosage est possible avec des teneurs en baryum comprises entre 8 et 9,50 grammes par litre.

Le réactif proposé renferme 15 g de $\text{Cl}_2\text{Ba}, 2\text{OH}_2$ par litre, soit sensiblement 8,40 g o/oo et sa formule est la suivante :

- Acide tartrique 14 grammes
- $\text{Cl}_2 \text{Ba}, 2\text{OH}_2$ 15 grammes
- ClNH_4 240 grammes
- Eau distillée qsp 1.000 ml

Préparé par simple dissolution à chaud et filtration après 24 heures de repos.

Sa réaction est acide (pH voisin de 2) et sa conservation indéfinie.

Pour l'emploi, le réactif est alcalinisé par le dixième de son volume d'ammoniaque 15 N, ce qui porte le pH aux

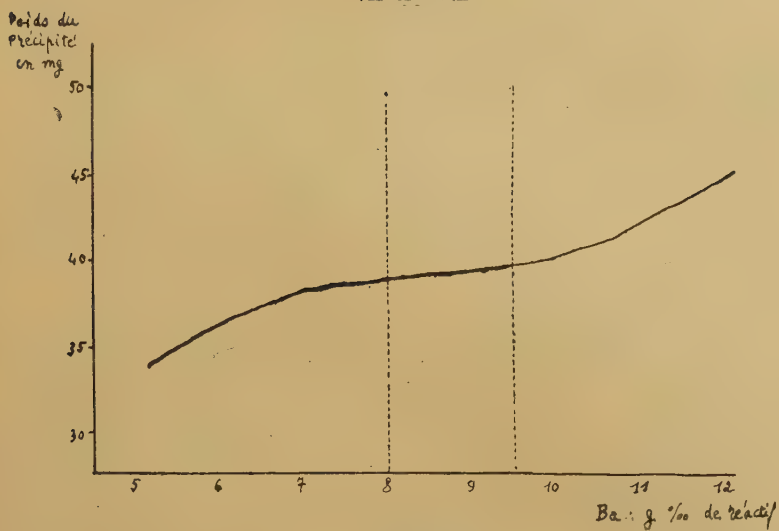


FIGURE IV

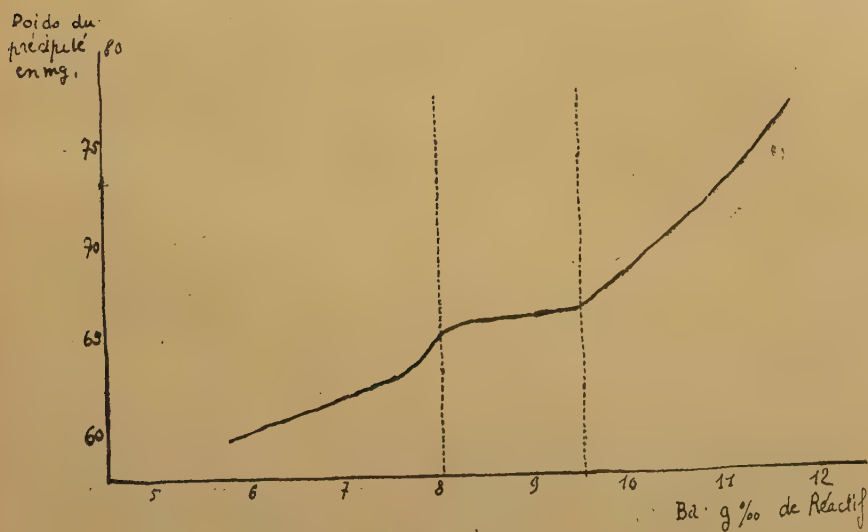


FIGURE V

environs de 8,8. Cette alcalinisation doit être faite extemporanément car, en dépit du pouvoir tampon de la solution, la précipitation du tartrate de baryum apparaît au bout d'un certain temps et le réactif devient inutilisable.

Rappelons que des traces de Bore (deux microgrammes par millilitre de réactif) suffisent à empêcher la précipitation du tartrate de baryum. Nous avons pu conserver plusieurs semaines un tel réactif alcalinisé ainsi « stabilisé ».

b — Etude des conditions de précipitation.

— pH : la précipitation se fait à pH fixe et voisin de 8,8. Le fort pouvoir tampon du réactif obvie à toute variation importante du pH.

— Concentration en réactif : un grand excès de réactif est nécessaire pour assurer la précipitation totale du Bore. Un volume cinq à dix fois supérieur à celui de la prise d'essai convient pour des solutions ayant une concentration inférieure à 10^{-3} exprimée en Bore.

— Température :

La précipitation s'effectue à la température du laboratoire. Une température voisine de 0° C. rend celle-ci plus complète, bien que la solubilité du complexe dans le réactif alcalin à la température de 20 degrés soit très faible.

— Temps de précipitation :

Une heure de précipitation suffit. Un temps de contact plus long ne nuit pas, comme les chiffres suivants l'indiquent :

— 500 µg de Bore	1 heure	de précip. :	Pesé	0,0327
— «	18 heures	«	Pesé	0,0328
— 5 mg de Bore	1 heure	«	Pesé	0,335
— «	18 heures	«	Pesé	0,336
— 10 mg de Bore	1 heure	«	Pesé	0,661
— «	18 heures	«	Pesé	0,660

c — Séparation et lavage du précipité.

Le précipité est recueilli sur filtre en verre fritté (G₄) ou centrifugé.

Si la solubilité du précipité après dessiccation est faible dans l'eau, il n'en est pas de même quand il vient de se former. Il est alors facilement dissociable et relativement soluble.

Un certain nombre de solutions ont été essayées en vue du lavage du précipité (eau ammoniacale, ammoniacque 15 N). Nous avons tout d'abord retenu le mélange :

- Eau 1 partie
- Acétone 1 partie
- Ammoniaque 15 N 2 parties

Cette solution présente l'inconvénient de jaunir assez rapidement et de laisser un résidu à l'évaporation.

Finalement la formule suivante a été adoptée :

- Eau 1 partie
- Alcool à 90° 1 partie
- Ammoniaque 15 N 2 parties

Le complexe est insoluble dans ce liquide qui permet, d'autre part, une élimination satisfaisante de l'excès de réactif. Il est enfin d'excellente conservation.

d — *Dosage du Bore en solution pure.*

Deux techniques sont à envisager suivant les quantités de Bore à doser.

Une technique gravimétrique s'appliquant à des solutions de concentration supérieure à 10^{-4} exprimée en Bore.

Une microtechnique volumétrique adaptée à des concentrations plus faibles.

1 — *Technique gravimétrique.*

A une prise d'essai de 1 à 10 millilitres contenant 200 microgrammes à un milligramme de Bore par millilitre, ajouter 8 à 10 volumes de réactif alcalinisé. Laisser sédimenter le précipité pendant au moins une heure dans un endroit frais et le recueillir sur filtre en verre fritté G₄ en entraînant la totalité du précipité à l'aide de la solution suivante :

- Eau distillée 1 volume
- Alcool à 90° 1 volume
- Ammoniaque 15 N 2 volumes

Une partie du précipité adhère aux parois du récipient ; il est nécessaire d'entraîner celui-ci en s'aidant d'un agitateur muni de caoutchouc. Poursuivre les lavages jusqu'à ce que le filtrat ne précipite plus par l'ion sulfate. Achever de laver sur le filtre avec quelques millilitres d'alcool à 95 c. Sécher à l'étuve à +110° jusqu'à poids constant (le refroidissement se fera en exsiccateur, le précipité fixant rapidement l'humidité de l'air).

Calcul : le poids du précipité divisé par 64,73 représente la masse du Bore (exprimé en B) de la prise d'essai. Ce coefficient théorique correspond sensiblement au coeffi-

cient expérimental (65,7) déterminé à la suite de très nombreux essais. Un certain nombre de nos résultats sont reproduits dans le tableau suivant. Les calculs ont été effectués à l'aide du coefficient théorique : 64,73.

Bore de la prise d'essai	Masse du précipité en mg	Bore trouvé	Erreur o/o
200 µg	13,2	204 µg	+ 2
200 «	13,1	202 «	+ 1
400 «	26,4	408 «	+ 2
500 «	33	510 «	+ 2
500 «	32,5	502 «	+ 0,4
1 mg	65,3	1.009 mg	+ 1
1 mg	64,4	0,995 mg	— 0,5
2 mg	131,6	2,034 mg	+ 1,7
3 mg	196,5	3,037 mg	+ 1
4 mg	266	4,11 mg	+ 2,7
5 mg	328,5	5,08 mg	+ 1,6
10 mg	659,5	10,19 mg	+ 1,9
20 mg	1.319	20,38 mg	+ 1,9

2 — *Semi-microtechniques volumétriques.*

Le dosage gravimétrique de l'ion borique s'applique difficilement à des quantités inférieures à 200 microgrammes. Aussi, avons-nous étudié la possibilité d'une semi-microtechnique en dosant, dans le précipité, par volumétrie un des éléments accompagnant le bore.

Les rapports des teneurs en baryum et en acide tartrique par rapport au bore du complexe étant constants, il est aisé de déduire la quantité de bore du chiffre de baryum ou d'acide tartrique trouvé. L'acide tartrique peut être apprécié par periodimétrie (5) ou par cérimétrie (25).

Le baryum est d'autre part dosable par un certain nombre de microméthodes.

Nous avons retenu :

- a — le dosage du baryum par iodométrie après transformation en chromate ;
- b — le dosage de l'acide tartrique par cérimétrie.

a — *Etude critique du microdosage du baryum.*

Nous avons appliqué la méthode connue qui consiste à précipiter le baryum par le bichromate de potassium en milieu acétique et après lavages, à doser par iodométrie l'acide chromique libéré du précipité.

Cette méthode nous a donné des erreurs par défaut imputables à une précipitation incomplète du baryum. Par contre, des essais de précipitation du baryum en milieu ammoniacal ont donné des résultats satisfaisants aussi bien en solution pure qu'en présence des éléments du complexe (Acide borique et acide tartrique).

Baryum en mg dans la prise d'essai	Baryum trouvé	Erreur o/o
0,5	0,501	0
1	0,99	— 1
2	2,008	0
2	2,02	+ 1
3	2,93	— 2,3
3	3,02	+ 0,7
5	5,005	0
5	4,98	— 0,4
10	10,01	0
10	10,25	+ 2,5

Technique :

Remarques préliminaires.

La prise d'essai doit renfermer au maximum 120 microgrammes de bore et ne pas dépasser 2 ml (ramener au besoin la prise d'essai au voisinage de ce volume par concentration en milieu alcalin). La quantité de réactif est fixée à cinq millilitres.

Trois heures de précipitation sont nécessaires.

Opérer dans l'eau glacée, la solubilité du complexe à la température ambiante, bien que faible, n'est plus négligeable. On opère en tube à centrifuger. La séparation et les lavages du précipité se font par centrifugation.

La prise d'essai est introduite dans un tube à centrifuger conique, muni d'un bouchon rodé. Ajouter cinq ml de réactif alcalinisé au moment de l'emploi par un dixième de son volume d'ammoniaque 15 N. Mélanger. Laisser précipiter au moins trois heures à l'abri de l'air et dans l'eau glacée. Séparer le précipité par centrifugation. Décanter le liquide surnageant et laisser égoutter sur du papier filtre. Laver trois fois par centrifugation en employant chaque fois 5 ml du liquide de lavage eau alcool ammoniacal indiqué au dosage gravimétrique. Dissoudre le précipité au moyen de cinq ml de ClH N. Ajouter un ml de chromate de potassium 0,5 M et un ml d'ammoniaque 15 N. Agiter. Après 30 minutes, séparer et laver 2 fois par cen-

trifugation avec de l'eau distillée, le précipité de chromate de baryum qui est ensuite dissous dans 5 ml de ClH N . On ajoute 1 ml d'iodure de potassium à 10 % et on titre après quelques minutes l'iode libéré par le thiosulfate 0,02 N au 0,01 N à l'aide d'une microburette.

Calculs :

Le calcul est basé sur les rapports de transformation

$$\frac{\text{B}}{\text{Ba}} \text{ du boroditartrate, } \frac{\text{Ba}}{\text{Cr O}_4^{2-}} \text{ du chromate de baryum}$$

et sur l'équivalent oxydimétrique du chromate.
 Il en résulte la correspondance suivante :

1 ml de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,02 N correspond à 28,8 μg de Bore
 1 ml de « 0,01 N « 14,4 μg de Bore

Quelques résultats sont consignés dans le tableau suivant :

μg de Bore en B de la prise d'essai	Bore trouvé	Erreur o/o
25	23,5	— 6
30	28,4	— 5,3
30	28	— 6,6
40	38,4	— 4
50	48,2	— 3,6
50	50,7	+ 1,4
50	51,3	+ 2,6
50	50,4	+ 0,8
60	61,5	+ 2,5
70	70,2	+ 0,3
70	68,8	— 1,7
80	82,3	+ 2,8
80	78,1	— 2,4
90	92,8	+ 3,1
100	96,4	— 3,5
100	103	+ 3

A la lecture des résultats précédents, on voit que pour une prise d'essai contenant entre 40 et 100 μg de bore, l'erreur n'excède jamais + 4 %.

b — Application de la cérimétrie au microdosage du Bore.

Nous avons pensé pouvoir appliquer la microméthode cérimétrique du dosage de l'acide tartrique que nous avons

exposée ailleurs (proposition donnée par la Faculté, 2^{me} Thèse) au microdosage du bore.

Ayant établi que ce complexe renferme 42,85 % d'acide tartrique et 1,54 % de bore, il est possible, connaissant le

rapport $\frac{\text{acide tartrique}}{\text{bore}} = 0,036$ dans le complexe,

de déduire du dosage cérimétrique de l'acide tartrique, la quantité de bore contenue dans la prise d'essai.

Le précipité de boroditartrate de baryum lavé par centrifugation comme il a été indiqué, est desséché au bain-marie bouillant afin d'éliminer les dernières traces de liquide de lavage. Il est ensuite dissout dans un ou deux millilitres d'acide chlorhydrique 0,5 N. On ajoute alors cinq millilitres de solution sulfatocérique 0,04 N dans l'acide sulfurique 0,5 N. A près une heure de contact à la température du laboratoire, l'excès d'oxydant est titré par le sel de MOHR 0,02 N en présence d'une goutte d'orthophé-nanthroline ferreuse 0,005 M comme indicateur.

Nous avons vérifié que l'acide chlorhydrique, le sulfate de baryum formé et l'acide borique (même à une concentration deux fois supérieure à la quantité d'acide tartrique dosée) n'avaient aucune influence sur la vitesse et le terme de l'oxydation de l'acide tartrique.

Calculs :

Sachant que l'oxydation d'une molécule d'acide tartrique consomme 7,5 équivalents oxygène, on en déduit qu'un millilitre de solution cérique 0,02 N équivaut à 400 μg d'acide tartrique, soit 14,4 μg de bore.

Quelques résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

Bore de la prise d'essai en μg	MI de solution oxydante 0,02 N consommés	Acide tartrique correspondant en mg	Bore trouvé en μg	Erreur o/o
30	1,87	0,748	27	— 10
40	2,70	1,08	39	— 2,5
60	4,20	1,68	60,6	+ 1
80	5,50	2,20	79,4	— 0,75
100	6,87	2,74	99	— 1
120	8,50	3,40	122	+ 2

Nous pouvons conclure que l'évaluation cérimétrique de l'acide tartrique dans le complexe boro-tartrique, peut être employée concurremment à celle du baryum pour le microdosage du bore.

L'expérience montre que l'on peut doser par ces deux procédés, jusqu'à 40 microgrammes de Bore avec une précision suffisante. Au-dessous de 40 microgrammes, les erreurs par défaut deviennent importantes. On peut cependant encore doser avec une approximation suffisante 10 microgrammes de Bore en ajoutant à la prise d'essai une quantité exactement connue de cet élément (50 microgrammes par exemple) que l'on retranchera du résultat.

A l'intérieur du domaine de concentration préconisé, la dispersion des résultats telle qu'elle ressort de l'examen des tableaux précédents, n'excède jamais + 4 %. Ces procédés apparaissent donc supérieurs en précision aux techniques colorimétriques seules applicables jusqu'ici à l'ordre de grandeur du microgramme.

e — Dosage du Bore en solution complexe.

Le dosage du bore par les techniques précédentes, n'est applicable qu'après élimination d'un certain nombre d'ions précipitant par le baryum ou par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium. (cf. p. 39).

Il faudra aussi éliminer par calcination, les polyols qui, comme nous l'avons vu, inhibent la formation du boroditarrate de baryum.

Le dosage est possible en présence d'un certain nombre d'acides organiques renfermant ou non une seule fonction alcool.

Les acides formique, acétique, lactique, succinique, malique, benzoïque, salicylique ne gênent pas même à une concentration cent fois plus grande que celle du bore en présence.

Par contre, l'acide citrique, précipite partiellement à l'état de citrate de Baryum et donne des surcharges. L'acide gluconique, l'acide tartrique, en un mot tous les acides polyols doivent être détruits par calcination.

Dans le but d'éliminer les ions précipitant par le baryum et l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium, deux techniques sont utilisables :

- 1 — élimination de ces ions par le chlorure de Baryum ammoniacal ;
- 2 — isolement du bore par distillation à l'état d'ester méthyl borique.

1 — Le traitement préalable de la solution par le chlorure de baryum en milieu ammoniacal que nous avons utilisé pour la recherche de l'acide borique en milieu complexe, peut être employé. Mais, en vue de pallier les en-

traînements inévitables, générateurs de pertes de Bore, plusieurs précipitations sont nécessaires.

La technique utilisée est la suivante :

La prise d'essai est acidifiée par ClH 2N en vue d'éliminer l'excès des carbonates, puis après franche alcalinisation par l'ammoniaque 15 N, traitée par Cl^2Ba 0,2 M en léger excès. Centrifuger. Recueillir le liquide surnageant dans une fiole jaugée. Reprendre le précipité par quelques ml de ClH_2N ; alcaliniser par OHNH_4 15 N, centrifuger, joindre le liquide surnageant au premier et recommencer une opération identique. Compléter à un volume déterminé avec de l'eau distillée. Filtrer si besoin et effectuer le dosage par l'une des techniques indiquées. Il faut envisager à part, le cas de la présence des métaux alcalino-terreux.

Les ions baryum et strontium en quantité importante sont nuisibles au dosage et donnent des résultats entachés d'une erreur par excès.

Par contre, beaucoup de calcium donne des erreurs par défaut.

L'excès de ces ions sera éliminé par traitement au carbonate d'ammonium en milieu ammoniacal.

Des dosages de Bore ont été effectués par ce procédé en présence d'ions interférents tels que sulfates, phosphates, fluorures, oxalates, carbonates, chromates, mercure, plomb, antimoine, uranyle, aluminium, fer, chrome, à des concentrations 50 à 100 fois supérieures à celle du Bore. Les erreurs ont été, le plus souvent, inférieures à 3 %.

Les ions cuivre, cadmium, zinc, nickel, cobalt, manganèse, magnésium, lithium, les alcalins et les alcalino-terreux (ces derniers en petite quantité) n'interfèrent pas.

2 — La séparation du Bore à l'état d'ester méthyl-borique est effectuée selon le procédé classique décrit d'abord par GOOCH (16) et ROSENBLADT (21) et perfectionné dans la suite par CHAPIN (10) puis WILCOX (24). Nous avons repris, en la modifiant légèrement, la technique de cet auteur et appliqué notre méthode au résidu de distillation.

Principe :

Le Bore est entraîné à l'état d'ester méthyl borique en milieu acide fort. Après alcalinisation du distillat, l'alcool méthylique est éliminé. Sur le résidu on précipite le Bore à l'état de Boro ditartrate de Baryum que l'on évalue par gravimétrie ou volumétrie suivant les quantités de métalloïde à doser.

Technique :

Introduire dans un ballon à distiller une quantité de substance contenant au maximum 5 milligrammes de Bore.

Si la prise d'essai est liquide, la réduire en milieu alcalin à un volume de quelques millilitres.

Neutraliser si besoin par $\text{Cl H } 12 \text{ N}$, et ajouter ensuite une quantité de cet acide égale à deux millilitres par gramme ou par millilitre de prise d'essai, puis un gramme de chlorure de calcium pur, anhydre, par millilitre de solution afin de retenir l'eau. Verser dans le ballon cent millilitres d'alcool méthylique et distiller la quasi totalité de cet alcool. Recueillir le distillat dans une fiole soigneusement adaptée au réfrigérant afin d'éviter toutes pertes et contenant déjà deux millilitres de $\text{OHNa } 4 \text{ N}$ ainsi que quelques gouttes de phénolphtaléine.

Veiller à ce que durant toute la distillation la réaction du distillat reste alcaline à cet indicateur.

Introduire à nouveau 50 millilitres d'alcool dans le ballon et distiller comme précédemment. Une troisième distillation de cinquante millilitres d'alcool méthylique achèvera d'entraîner la totalité du bore. Réunir les distillats et en éliminer l'alcool méthylique par une nouvelle distillation au bain-marie après s'être assuré de la présence d'un excès de soude. Distiller encore une fois le méthanol ainsi récupéré en présence d'un millilitre de soude 4 N. Réunir les deux résidus de distillation et y ajouter $\text{H Cl } 6 \text{ N}$ en excès afin de détruire les carbonates formés. Transvaser dans une petite fiole jaugée à l'aide de quelques millilitres d'eau distillée employée en plusieurs fois. Ajouter OH NH_4 15 N en léger excès. Compléter à un volume déterminé. Eviter une trop grande dilution si la quantité de bore présumée est faible. Effectuer le dosage comme il a été indiqué précédemment.

Ce procédé permet de faire plusieurs dosages sur le distillat. Toutefois si la quantité de Bore distillée est inférieure à 100 microgrammes, il est nécessaire d'employer la totalité du distillat ramenée à 2 ml environ pour le dosage.

Remarques :

1 — Le matériel employé doit être en verre ; le Pyrex est en effet susceptible d'amener des traces de bore.

2 — Eprouver la pureté des réactifs en effectuant une distillation et un dosage sur une quantité connue de Bore. Déduire du résultat le bore apporté par les réactifs.

Voici quelques résultats de dosages effectués sur des quantités connues de Bore en présence d'ions les plus divers (fluorures, sulfates, phosphates, aluminium, zinc, mercure, uranyle, fer, chrome, calcium).

Bore en B de la prise d'essai	Bore trouvé	Erreur %
50 µg	51,2 µg	+ 2,4
50 «	53 «	+ 6
100 «	101 «	+ 1
500 «	507 «	+ 1,5
1 mg	0,991 mg	— 1
2 mg	1,985 mg	— 0,75
2 mg	1,99 mg	— 0,5
4 mg	3,96 mg	— 1

Les deux méthodes de séparation que nous venons de décrire donnent des résultats identiques.

La première évite la distillation de l'ester méthylborique. Elle s'applique particulièrement à des prises d'essai dans lesquelles la concentration en ions gênants par rapport à celle du Bore n'est pas trop importante.

Elle trouve son application dans les cas où le dosage acidimétrique est rendu délicat, soit par suite de la coloration de la solution, soit par la présence d'un système tampon ou de certains ions susceptibles de donner lieu à une précipitation d'hydroxydes (fer, aluminium).

La distillation de l'ester méthyl borique convient surtout à des prises d'essai renfermant moins de 1 milligramme de Bore et dans lesquelles cet élément est accompagné d'une forte proportion d'ions gênants.

Elle devra être choisie lorsqu'on opère un dosage sur des cendres d'origine organique (calcination de végétaux par exemple) ou des résidus d'évaporation d'eaux minérales.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons étudié l'isolement et la structure d'un boroditartrate de baryum que nous avons pu ranger dans la série des polyols borates prenant naissance en milieu neutre ou alcalin et pour lequel nous avons proposé une formule de structure.

Le dérivé du strontium a été également isolé et étudié.

La formation du boroditartrate de baryum permet dans certaines conditions de caractériser l'ion borique et de le doser à l'échelle macro et microchimique. Basé sur une réaction stoechiométrique définie, le dosage du bore par le procédé proposé peut apparaître préférable aux techniques colorimétriques usuelles dont le mécanisme réactionnel est parfois obscur.

En matière de sensibilité il ne le cède que de très peu à ces dernières grâce à un coefficient de transformation gravimétrique et à des rapports de transformation volumétriques élevés.

La méthode est adaptable aux procédés classiques d'isolement du bore en milieu complexe et est, de ce fait, propre à augmenter la sensibilité et la fidélité du dosage de ce métalloïde dans les milieux organiques et minéraux les plus divers.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BIOT — Mém. Acad. Sciences, 1837, 16, 229.
- 2 - BÖESEKEN (M.) — Les Spirannes, Traité de Chimie organique - V. GRIGNARD, Tome XVII.
- 3 - BÖESEKEN (M.) — 4^e Conseil de Chimie Solway, 1931, 61.
- 4 - BÖESEKEN (M.) — Bull. Soc. Chim., 1933, 53, 1332.
- 5 - BON-BERNATETS (G.) — Trèse Doct. Univ. (Pharm.) Paris 1936.
- 6 - BURGESS (S.G.) et HUNTER (H.) — J. Chem. Soc. London 1929, 132, 2838.
- 7 - CARPENI (G.) — Bull. Soc. Chim. 1950, 17, 1280.
- 8 - CARPENI (G.) — Bull. Soc. Chim. 1949, 16, 344.
- 9 - CARPENI (G.) — Bull. Soc. Chim. 1949, 16, 742.
- 10 - CHAPIN — J. Am. Chem. Soc. 1908, 30, 1691.
- 11 - DARMOIS (E.) — J. Chim. Phys. 1930, 27, 179.
- 12 - DELSAL (J.L.) — J. Chim. Phys. 1938, 35, 314.
- 13 - FISCHER et SPEIER — Ber. 1895, 28, 3255.
- 14 - FLEURY (P.) et LANGE (J.) — C.R. Acad. Sc. 1932, 195, 1395.
- 15 - FOX (J.) et GAUGE (A.) — J. Chem. Soc. London 1911, 99, 1075.
- 16 - GOOCH — Chem. News. 1887, 55, 7.
- 17 - GROTE (K.) — Lieb. Ann. 1860, 130, 202.
- 18 - HERMANS (P.H.) — Z. Anorg. Chem. 1925, 142, 83 et 399.
- 19 - JONES (B.) — J. Chem. Soc. London 1933, 136, 951.
- 20 - LOWRY (T.M.) — J. Chem. Soc. London 1929, 132, 2852.
- 21 - ROSENBLADT — Zeits Anal. Chem. 1887, 26, 18.
- 22 - SUTRA (G.) — C.R. Acad. Sc. 1947, 225, 872.
- 23 - WEERMAN — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1918, 37-45.
- 24 - WILCOX — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1930, 2, 358.
- 25 - WILLARD (H.H.) et YOUNG (P.) — J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 132.
- 26 - YEU KI HENG — J. Ch. Phys. 1936, 33, 390.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	15
1 ^{re} Partie : ETUDE D'UN NOUVEAU COMPLEXE BOROTARTRIQUE ISOLABLE	17
CHAPITRE I. — <i>Travaux antérieurs sur les com- plexes boro-tartrique</i>	17
— Complexes se formant en milieu acide	17
— Complexes se formant en milieu neutre ou alcalin	18
Essais de classification	20
CHAPITRE II. — <i>Recherches personnelles sur un nouveau dérivé boro-tartrique du baryum</i>	23
A. - Mode de formation et isolement	23
B. - Etude du composé :	23
a - Caractères	23
b - Composition centésimale	24
c - Structure	28
CHAPITRE III. — <i>Etude d'autres dérivés</i>	37
A. - Dérivé du Strontium	37
B. - Dérivé du Calcium	37
2 ^{me} Partie : APPLICATIONS ANALYTIQUES	39
I. - Application à la recherche de l'ion borique ..	39
II. - Application au dosage de l'ion borique	40
a. - Influence de la composition du réactif ..	40
b. - Etude des conditions de précipitation	44
c. - Séparation et lavage du précipité	44
d. - Dosage du bore en solution pure	45
1. - Technique gravimétrique	45
2. - Semi-microtechniques volumétriques .	46
e. - Dosage du bore en solution complexe	50
CONCLUSIONS	55
BIBLIOGRAPHIE	57

DEUXIEME THESE

ETUDE CRITIQUE DES PROCEDES OXYDIMETRIQUES
DE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE

VU

Paris, le 4 Novembre 1952

Le Doyen de la Faculté,

R. FABRE

VU

et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH

IMP. BELLÉ - COUTANCES